

08. 7. 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 5月12日
Date of Application:

出願番号 特願2004-142235
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2004-142235]

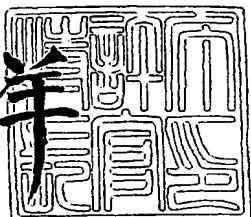
出願人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 2004P10607
【提出日】 平成16年 5月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C23C 14/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン内
 【氏名】 熊谷 祥
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン内
 【氏名】 石田 裕之
【特許出願人】
 【識別番号】 000005278
 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン
【代理人】
 【識別番号】 100083806
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 秀和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068342
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 保男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100712
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087365
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 粟原 彰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100929
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川又 澄雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095500
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101247
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098327
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 俊雄
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-184867
 【出願日】 平成15年 6月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0110473

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより形成されたダミーウェハであって、

前記ダミーウェハの上下主面の少なくともいずれか一方を含む前記ダミーウェハの表面に、炭化ケイ素を含有する被膜層が化学蒸着法により設けられたダミーウェハ。

【請求項 2】

前記ダミーウェハの側面を含む前記ダミーウェハの表面全周に前記炭化ケイ素を含有する被膜層が設けられた請求項 1 記載のダミーウェハ。

【請求項 3】

前記被膜層厚みが 20 μ m 以上 70 μ m 以下であり、かつ表面粗さ (Ra) が 10 nm 以下である請求項 1 又は 2 に記載のダミーウェハ。

【請求項 4】

炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより形成されるダミーウェハの製造方法であって、

前記ダミーウェハの上下主面の少なくともいずれか一方を含む前記ダミーウェハの表面に、炭化ケイ素を含有する被膜層を被膜厚 20 μ m 以上 70 μ m 以下で化学蒸着法により設ける工程を有するダミーウェハの製造方法。

【請求項 5】

前記被膜層の被膜厚は 20 μ m 以上 40 μ m 以下である請求項 4 に記載のダミーウェハの製造方法。

【請求項 6】

さらに、前記被膜層を表面研磨する工程を有する請求項 4 又は 5 に記載のダミーウェハの製造方法。

【請求項 7】

表面研磨後の被膜層厚みが 20 μ m 以上 70 μ m 以下であり、かつ表面粗さ (Ra) が 10 nm 以下である請求項 6 に記載のダミーウェハの製造方法。

【請求項 8】

前記ダミーウェハはモニターウェハ用である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のダミーウェハ。

【書類名】明細書

【発明の名称】ダミーウェハ及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はLSI等の半導体製造プロセスにおいて用いられるダミーウェハに関する。さらに詳しくはダミーウェハの表面に炭化ケイ素を含有する被膜層が設けられたダミーウェハに関する。

【背景技術】

【0002】

従来からLSI等の半導体製造プロセスにおいて、ウェハ表面の処理工程において処理条件を一定に保ち製品の歩留まりの向上や高集積なデバイスを製造する上でダミーウェハが用いられている。このダミーウェハとしてはウェハ全体がCVD-SiCのダミーウェハが広く用いられている。

ウェハ全体がCVD-SiCのダミーウェハを構成する炭化ケイ素(SiC)結晶は、成長方向に配向して柱状形状に形成される。そのためSiCの成長方向とダミーウェハの厚み方向とが一致するため、ウェハ全体がCVD-SiCのダミーウェハは反りが生じやすい。

一方、デバイス製造装置等へのウェハの充填はシリコンウェハの規格サイズに基づいて設計されたロボットにより自動搬送されるため、ダミーウェハの反りが搬送トラブルを引き起こす傾向があった。

【0003】

これに対し、ダミーウェハを炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより形成されたダミーウェハ(以下「PB-S」ともいう。)に置き換えることで前述の反りの問題は解消されるに至った(例えば、特許文献1参照。)。

しかしながら、PB-Sをモニターウェハ(膜厚、パーティクルのモニター)として使用する際に、その表面に存在する気孔に起因して測定誤差が生じてしまうというさらなる改善すべき課題が生じていた。

【0004】

【特許文献1】特開平10-163079号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そのため、反りが小さくかつ表面に気孔がないダミーウェハが求められていた。また、ある特定の用途にも使用できるダミーウェハが求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

即ち、本発明は以下の記載事項に関する。

(1) 炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより形成されたダミーウェハであつて、

前述のダミーウェハの上下主面の少なくともいずれか一方を含む前述のダミーウェハの表面に、炭化ケイ素を含有する被膜層が化学蒸着法により設けられたダミーウェハ。

(2) 前述のダミーウェハの側面を含む前述のダミーウェハの表面全周に前述の炭化ケイ素を含有する被膜層が設けられた上記(1)記載のダミーウェハ。

(3) 前述の被膜層厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ表面粗さ(Ra)が 10 nm 以下である上記(1)又は(2)に記載のダミーウェハ。

(4) 炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより形成されるダミーウェハの製造方法であつて、

前述のダミーウェハの上下主面の少なくともいずれか一方を含む前述のダミーウェハの表面に、炭化ケイ素を含有する被膜層を被膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下で化学蒸着法により設ける工程を有するダミーウェハの製造方法。

(5) 前述の被膜層の被膜厚は20μm以上40μm以下である上記(4)に記載のダミーウェハの製造方法。

(6) さらに、前述の被膜層を表面研磨する工程を有する上記(4)又は(5)に記載のダミーウェハの製造方法。

(7) 表面研磨後の被膜層厚みが20μm以上70μm以下であり、かつ表面粗さ(Ra)が10nm以下である上記(6)に記載のダミーウェハの製造方法。

(8) 前述のダミーウェハはモニターウェハ用である上記(1)～(3)のいずれかに記載のダミーウェハ。

【発明の効果】

【0007】

反りが小さく、かつ表面に気孔のないダミーウェハが提供される。好適な態様においてモニターウェハとして使用可能なダミーウェハが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明者らは鋭意研究した結果、炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより形成されたダミーウェハの表面に、炭化ケイ素を含有する被膜層を設けることで前述の課題が解決することを見出した。

以下に、本発明の実施形態を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されることはない。

本発明の実施形態としてのダミーウェハは、炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより炭化ケイ素焼結体を得る工程と；得られた炭化ケイ素焼結体に加工、研磨を行いダミーウェハを得る工程と；得られたダミーウェハの表面に化学蒸着法(CVD)によりSiC被膜を形成するCVD処理工程と、CVD処理されたダミーウェハの表面を研磨処理する工程と、を有する製造方法により製造される。以下各工程ごとに説明する。

【0009】

(炭化ケイ素焼結体)

炭化ケイ素製ダミーウェハの原料として用いられる炭化ケイ素粉末は、 α 型、 β 型、非晶質或いはこれらの混合物等が挙げられるが、特に、焼結体の熱膨張率の点から、 β 型炭化ケイ素粉末が好適に使用される。この β 型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β 型炭化ケイ素粉末を用いることができる。この炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度化の観点からは小さいことが好ましく、0.01～5μm程度、さらには、0.05～3μm程度であることが好ましい。粒径が0.01μm未満であると、計量、混合などの処理工程における取扱が困難となり、5μmを超えると比表面積が小さく、即ち、隣接する粉体との接触面積が小さくなり、高密度化が困難となるため、好ましくない。

好適な炭化ケイ素原料粉体の態様としては、粒径が0.05～1μm、比表面積が5m²/g以上、遊離炭素1%以下、酸素含有量1%以下のものが好適に用いられる。また、用いられる炭化ケイ素粉末の粒度分布は特に制限されず、炭化ケイ素焼結体の製造時において、粉体の充填密度を向上させること及び炭化ケイ素の反応性の観点から、2つ以上の極大値を有するものも使用しうる。

【0010】

ダミーウェハに用いる炭化ケイ素焼結体は高純度であることが好ましく、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためにには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉体を用いればよい。

【0011】

高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上の液状のケイ素化合物を含むケイ素源と、加熱により炭素を生成する少なくとも1種以上の液状の有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法により得ることができる。

【0012】

高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられるケイ素化合物（以下、適宜、ケイ素源と称する）としては、液状のものと固体のものを併用することができるが、少なくとも一種は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシランの重合体が用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられる。なかでもハンドリングの点からはエトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子重量合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。本発明において酸化ケイ素とは、SiOの他、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉体）等を含む。

【0013】

これらケイ素源のなかでも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉体シリカとの混合物等が好ましい。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

【0014】

また、高純度炭化ケイ素粉末の製造に使用される加熱により炭素を生成する有機化合物としては、液状のもの他、液状のものと固体のものを併用することができ、残炭率が高く、且つ触媒若しくは加熱により重合又は架橋する有機化合物が挙げられる。例えは、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマーが好ましく、その他、セルロース、しょ糖、ピッチ、タール等の液状物も用いられ、特にレゾール型フェノール樹脂が好ましい。また、その純度は目的により適宜制御選択が可能であるが、特に高純度の炭化ケイ素粉末が必要な場合には、各金属を5ppm以上含有していない有機化合物を用いることが望ましい。

【0015】

原料粉体である高純度炭化ケイ素粉体を製造するにあたっての、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成するSiOガスの揮散により低C/Si比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉体中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、C/Si比を2.0～2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。C/Si比を2.5以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は粒成長を抑制する効果を持つため、粒子形成の目的に応じて適宜選択しても良い。但し、雰囲気の圧力を低圧又は高圧で焼成する場合は、純粋な炭化ケイ素を得るためにC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも上記C/Si比の範囲に限定するものではない。

【0016】

なお、遊離炭素の焼結の際の作用は、炭化ケイ素粉体の表面に被覆された非金属系焼結助剤に由来する炭素によるものに比較して非常に弱いため、基本的には無視することができる。

【0017】

また、ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物とを均質に混合した固形物を得るために、ケイ素源と上記有機化合物の混合物を硬化させて固形物とすることも必要に応じて行われる。硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法が挙げられる。硬化触媒としては、炭素源に応じて適宜選択できるが、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエン

カルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン類等を用いる。

【0018】

この原料混合固形物は必要に応じ加熱炭化される。これは窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中 800℃～1000℃にて30分～120分間上記固形物を加熱することにより行われる。

【0019】

さらに、この炭化物をアルゴン等の非酸化性雰囲気中 1350℃以上 2000℃以下で加熱することにより炭化ケイ素が生成する。焼成温度と時間は希望する粒径等の特性に応じて適宜選択できるが、より効率的な生成のためには 1600℃～1900℃での焼成が望ましい。

【0020】

また、より高純度の粉体を必要とする時には、前述の焼成時に 2000～2100℃にて 5～20 分間加熱処理を施すことにより不純物をさらに除去できる。

【0021】

以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に特願平7-241856号として出願した単結晶の製造方法に記載された原料粉体の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシラン、テトラアルコキシラン重合体、酸化ケイ素から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉体を得る炭化ケイ素生成工程と、得られた炭化ケイ素粉体を、1700℃以上 2000℃未満の温度に保持し、上記温度の保持中に、2000℃～2100℃の温度において 5～20 分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程とを含み、上記2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が 0.5 ppm 以下である炭化ケイ素粉体を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。

【0022】

上記炭化ケイ素粉末と混合されて用いられる非金属系焼結助剤としては、加熱により炭素を生成する、所謂炭素源と称される物質が用いられ、加熱により炭素を生成する有機化合物又はこれらで表面を被覆された炭化ケイ素粉末（粒径：0.01～1 μm 程度）が挙げられる。効果の観点からは前者が好ましい。

【0023】

また、上記炭化ケイ素粉末と混合される、加熱により炭素を生成する有機化合物（以下、適宜、炭素源と称する）として用いられる物質としては、従来の焼結助剤に代えて、非金属系焼結助剤として添加されることにより反応を促進させる機能を有する物質が挙げられる。具体的には、残炭率の高いコールタールピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の单糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらは炭化ケイ素粉末と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性或いは熱融解性のように加熱することにより軟化するもの或いは液状となるものが好適に用いられる。なかでも、得られる成形体の強度が高いフェノール樹脂、特に、レゾール型フェノール樹脂が好適である。

【0024】

この有機化合物は加熱されると粒子表面（近傍）においてカーボンブラックやグラファイトの如き無機炭素系化合物を生成し、焼結中に炭化ケイ素の表面酸化膜を効率的に除去する焼結助剤として有効に作用すると考えられる。なお、カーボンブラックやグラファイト粉末等従来より炭素系焼結助剤として知られているものを焼結助剤として添加しても、上記非金属系焼結助剤を添加して得られるような効果を達成することはできない。

【0025】

炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を得る際に、非金属系焼結助剤を溶媒に

溶解又は分散させて混合することが好ましい。溶媒は、非金属系焼結助剤として使用する化合物に対して好適なもの、具体的には、好適な加熱により炭素を生成する有機化合物であるフェノール樹脂に対しては、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等を選択することができる。また、この非金属系焼結助剤及び溶媒についても不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

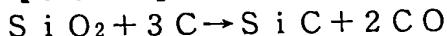
【0026】

炭化ケイ素粉末と混合される非金属系焼結助剤の添加量は少なすぎると焼結体の密度が上がらず、多過ぎると焼結体に含まれる遊離炭素が増加するため高密度化を阻害する傾向がある。そのため、使用する非金属系焼結助剤の種類にもよるが、一般的には、10重量%以下、好ましくは2~5重量%となるように添加量を調整することができる。この量は、予め炭化ケイ素粉末の表面のシリカ（酸化ケイ素）量をフッ酸を用いて定量し、化学量論的にその還元に充分な量を計算することにより決定することができる。

【0027】

なお、ここでいう炭素としての添加量とは、上記の方法により定量されたシリカが非金属系焼結助剤に由来する炭素で、下記の化学反応式により還元されるものとし、非金属系焼結助剤の熱分解後の残炭率（非金属系焼結助剤中で炭素を生成する割合）などを考慮して得られる値である。

【0028】



また、炭化ケイ素焼結体においては、炭化ケイ素焼結体中に含まれる炭化ケイ素に由来する炭素原子及び非金属系焼結助剤に由来する炭素原子の合計が30重量%を超え、40重量%以下であることが好ましい。含有量が30重量%以下であると、焼結体中に含まれる不純物の割合が多くなり、40重量%を超えると炭素含有量が多くなり得られる焼結体の密度が低下し、焼結体の強度、耐酸化性等の諸特性が悪化するため好ましくない。

【0029】

炭化ケイ素焼結体を製造するにあたって、まず、炭化ケイ素粉末と、非金属系焼結助剤とを均質に混合するが、前述の如く、非金属系焼結助剤であるフェノール樹脂をエチルアルコールなどの溶媒に溶解し、炭化ケイ素粉末と十分に混合する。混合は公知の混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。混合は、10~30時間、特に、16~24時間にわたって行うことが好ましい。十分に混合した後は、溶媒の物性に適合する温度、例えば、先に挙げたエチルアルコールの場合には50~60℃の温度、で溶媒を除去し、混合物を蒸発乾固させたのち、篩にかけて混合物の原料粉体を得る。なお、高純度化の観点からは、ボールミル容器及びボールの材質を金属をなるべく含まない合成樹脂にする必要がある。また、乾燥にあたっては、スプレードライヤーなどの造粒装置を用いてもよい。

【0030】

ダミーウェハの製造方法において必須の工程である焼結工程は、粉体の混合物又は後記の成形工程により得られた粉体の混合物の成形体を、温度2000~2400℃、圧力300~700kgf/cm²、非酸化性雰囲気下で成形金型中に配置し、ホットプレスする工程である。

【0031】

ここで使用する成形金型は、得られる焼結体の純度の観点から、成形体と金型の金属部とが直接接触しないように、型の一部又は全部に黒鉛製等の材料を使用するか、金型内にポリテトラフルオロエチレンシート（商標名「テフロンシート」）等を介在させることが好ましい。

【0032】

ホットプレスの圧力は300~700kgf/cm²の条件で加圧することができるが、特に、400kgf/cm²以上の加圧した場合には、ここで使用するホットプレス部品、例えば、ダイス、パンチ等は耐圧性の良好なものを選択する必要がある。

【0033】

ここで、焼結工程を詳細に説明するが、焼結体を製造するためのホットプレス工程の前に以下の条件で加熱、昇温を行って不純物を十分に除去し、炭素源の炭化を完全に行わせしめた後、上記条件のホットプレス加工を行うことが好ましい。

【0034】

即ち、以下の2段階の昇温工程を行うことが好ましい。まず、炉内を真空下、室温から700℃に至るまで、緩やかに加熱する。ここで、高温炉の温度制御が困難な場合には、700℃まで昇温を連続的に行ってもよいが、好ましくは、炉内を 10^{-4} torrにして、室温から200℃まで緩やかに昇温し、上記温度において一定時間保持する。その後、さらに緩やかに昇温を続け、700℃まで加熱する。さらに700℃前後の温度にて一定時間保持する。この第1の昇温工程において、吸着水分や結合剤の分解が行われ、炭素源の熱分解による炭化が行われる。200℃前後或いは700℃前後の温度に保持する時間は結合剤の種類、焼結体のサイズによって好適な範囲が選択される。保持時間が十分であるか否かは真空度の低下がある程度少なくなる時点をめやすにすることができる。この段階で急激な加熱を行うと、不純物の除去や炭素源の炭化が十分に行われず、成形体に亀裂や空孔を生じさせる虞があるため好ましくない。

【0035】

一例を挙げれば、5～10g程度の試料に関しては、 10^{-4} torrにして、室温から200℃まで緩やかに昇温し、上記温度において約30分間保持し、その後、さらに緩やかに昇温を続け、700℃まで加熱するか、室温から700℃に至るまでの時間は6～10時間程度、好ましくは8時間前後である。さらに700℃前後の温度にて2～5時間程度保持することが好ましい。

【0036】

真空中で、さらに700℃から1500℃に至るまで、上記の条件であれば6～9時間ほどかけて昇温し、1500℃の温度で1～5時間ほど保持する。この工程では二酸化ケイ素、酸化ケイ素の還元反応が行われると考えられる。ケイ素と結合した酸素を除去するため、この還元反応を十分に完結させることが重要であり、1500℃の温度における保持時間は、この還元反応による副生物である一酸化炭素の発生が完了するまで、即ち、真空度の低下が少なくなり、還元反応開始前の温度である1300℃付近における真空度に回復するまで、行うことが必要である。この第2の昇温工程における還元反応により、炭化ケイ素粉体表面に付着して緻密化を阻害し、大粒成長の原因となる二酸化ケイ素が除去される。この還元反応中に発生するSiO、COを含む気体は不純物元素を伴っているが、真空ポンプによりこれらの発生気体が反応炉へ絶えず排出され、除去されるため、高純度化の観点からもこの温度保持を十分に行うことが好ましい。

【0037】

これらの昇温工程が終了した後に、高圧ホットプレスを行うことが好ましい。温度が1500℃より高温に上昇すると焼結が開始するが、その際、異常粒成長を押さえるために300～700kgf/cm²程度までをめやすとして加圧を開始する。その後、炉内を非酸化性雰囲気とするために不活性ガスを導入する。この不活性ガスとしては、窒素あるいは、アルゴンなどを用いるが、高温においても非反応性であることから、アルゴンガスを用いることが望ましい。

【0038】

炉内を非酸化性雰囲気とした後、温度を2000～2400℃、圧力300～700kgf/cm²となるように加熱、加圧をおこなう。プレス時の圧力は原料粉体の粒径によって選択することができ、原料粉体の粒径が小さいものは加圧時の圧力が比較的小さくても好適な焼結体が得られる。また、ここで1500℃から最高温度である2000～2400℃までの昇温は2～4時間かけて行うが、焼結は1850～1900℃で急速に進行する。さらに、この最高温度で1～3時間保持し、焼結を完了する。

【0039】

ここで最高温度が2000℃未満であると高密度化が不十分となり、2400℃を超えると成形体原料が昇華（分解）する虞があるため好ましくない。また、加圧条件が500

kgf/cm^2 未満であると高密度化が不十分となり、 700 kgf/cm^2 を超えると黒鉛型などの成形型の破損の原因となり、製造の効率から好ましくない。

【0040】

この焼結工程においても、得られる焼結体の純度保持の観点から、ここで用いられる黒鉛型や加熱炉の断熱材等は、高純度の黒鉛原料を用いることが好ましく、黒鉛原料は高純度処理されたものが用いられるが、具体的には、 2500°C 以上の温度で予め十分ベーピングされ、焼結温度で不純物の発生がないものが望ましい。さらに、使用する不活性ガスについても、不純物が少ない高純度品を使用することが好ましい。

【0041】

上記焼結工程を行うことにより優れた特性を有する炭化ケイ素焼結体が得られるが、最終的に得られる焼結体の高密度化の観点から、この焼結工程に先立って以下に述べる成形工程を実施してもよい。以下にこの焼結工程に先立って行うことができる成形工程について説明する。ここで、成形工程とは、炭化ケイ素粉末と、炭素源とを均質に混合して得られた原料粉体を成形金型内に配置し、 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で、5~60分間にわたり加熱、加圧して予め成形体を調整する工程である。ここで、原料粉体の金型への充填は極力密に行なうことが、最終的な焼結体の高密度化の観点から好ましい。この成形工程を行うと、ホットプレスのために試料を充填する際に嵩のある粉体を予めコンパクトになしるので、繰り返しにより高密度の成形体や厚みの大きい成形体を製造し易くなる。

【0042】

加熱温度は、 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120 \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲、圧力 $60 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ の範囲で、充填された原料粉体の密度を 1.5 g/cm^3 以上、好ましくは 1.9 g/cm^3 以上とするようにプレスして、加圧状態で5~60分間、好ましくは20~40分間保持して原料粉体からなる成形体を得る。ここで成形体の密度は、粉体の平均粒径が小さくなる程高密度にしにくくなり、高密度化するためには成形金型内に配置する際に振動充填等の方法をとることが好ましい。具体的には、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 程度の粉体では密度が 1.8 g/cm^3 以上、平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 程度の粉体では密度が 1.5 g/cm^3 以上であることがより好ましい。それぞれの粒径において密度が 1.5 g/cm^3 又は 1.8 g/cm^3 未満であると、最終的に得られる焼結体の高密度化が困難となる。

【0043】

この成形体は、次の焼結工程に付す前に、予め用いるホットプレス型に適合するように切削加工を行うことができる。この成形体を上記の温度 $2000 \sim 2400^\circ\text{C}$ 、圧力 $300 \sim 700 \text{ kgf/cm}^2$ 、非酸化性雰囲気下で成形金型中に配置し、ホットプレスする工程即ち焼成工程に付して、高密度、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るものである。

【0044】

以上により生成した炭化ケイ素焼結体は、十分に高密度化されており、密度は 2.9 g/cm^3 以上である。得られた焼結体の密度が 2.9 g/cm^3 未満であると、曲げ強度、破壊強度などの力学的特性や電気的な物性が低下し、さらに、パーティクルが増大し、汚染性が悪化するため好ましくない。炭化ケイ素焼結体の密度は、 3.0 g/cm^3 以上であることがより好ましい。

【0045】

また、得られた焼結体が多孔質体であると、耐熱性、耐酸化性、耐薬品性や機械強度に劣る、洗浄が困難である、微小割れが生じて微小片が汚染物質となる、ガス透過性を有する等の物性的に劣る点を有することになり、用途が限定されるなどの問題点も生じてくる。

【0046】

以上のようにして得られる炭化ケイ素焼結体の不純物元素の総含有量は、 5 ppm 以下、好ましくは 3 ppm 以下、より好ましくは 1 ppm 以下であるが、半導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているか

によっても、評価が異なってくる。従って、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度ウェハを汚染するかを種々の手段により評価している。なお、液状のケイ素化合物と、加熱により炭素を生成する液状の有機化合物と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに、非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法によれば、炭化ケイ素焼結体に含まれる不純物元素の総含有量を1 ppm以下にすることができる。また、その際、上記原料は得られる炭化ケイ素焼結体の所望の純度に応じ、適当な純度の物質を選択する必要がある。ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、且つ、原子番号3以上であり、原子番号6～8及び同14の元素を除く元素をいう。

【0047】

その他、上記炭化ケイ素焼結体の好ましい物性について検討するに、例えば、室温における曲げ強度は50.0～65.0 kgf/mm²、1500℃における曲げ強度は55.0～80.0 kgf/mm²、ヤング率は3.5×10⁴～4.5×10⁴、ビックース硬度は2000 kgf/mm²以上、ポアソン比は0.14～0.21、熱膨張係数は3.8×10⁻⁶～4.2×10⁻⁶ (℃⁻¹)、熱伝導率は150 W/m·k以上、比熱は0.15～0.18 cal/g·℃、耐熱衝撃性は500～700 ΔT℃、比抵抗は1Ω·cm以下であることが好ましい。

【0048】

(ダミーウェハ)

上記の製造方法により得られた炭化ケイ素焼結体に、加工、研磨、洗浄等の処理を行うことによりダミーウェハが得られる。ダミーウェハは、ホットプレス等により円柱状試料(焼結体)を形成させ、これを径方向にスライス加工することによって製造することができ、その加工方法として、放電加工が好適に用いられる。

【0049】

ダミーウェハの一例としては、直径が100～400mm、厚みが0.5～1.0mmのダミーウェハを製造することができ、また、ウェハの表面粗さとして、研磨により用途に応じて、中心線平均粗さ (Ra) を0.01～10 μmの範囲で調製することができる。

【0050】

上記の製造方法においては、上記加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、焼結用の型の耐圧性を考慮すれば、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

【0051】

原料粉体である炭化ケイ素粉体及び原料粉体を製造するためのケイ素源と炭素源、さらに、非酸化性雰囲気とするために用いられる不活性ガス、それぞれの純度は、各不純物元素含有量5 ppm以下であることが好ましいが、加熱、焼結工程における純化の許容範囲内であれば必ずしもこれに限定するものではない。また、ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、且つ、原子番号3以上であり、原子番号6～8及び同14の元素を除く元素をいう。

【0052】

(CVD処理)

上記のようにして得られたダミーウェハの厚み及び表面粗さを調節後、ダミーウェハの表面に化学蒸着法 (chemical vapor deposition method/CVD) により炭化ケイ素を含有する被膜層を設ける。かかるCVD処理を施すことにより、表面に気孔のないダミーウェハを得ることができる。この場合、上記被膜層をダミーウェハの上下主面の少なくともいずれか一方を含む表面に設ける。用途の制限をなくす観点からはダミーウェハの上下主面の双方に設けることが好ましく、ダミーウェハの側面を含むダミーウェハの表面全周に設けることがさらに好ましい。

被膜層をダミーウェハの表面に設けた後に、ダミーウェハの用途に応じた研磨条件で被

膜層を研磨する。ここで、ダミーウェハの総厚みはSiウェハの規格サイズに準じた値にする必要がある。この場合、被膜層があまり厚くなりすぎると基材を薄くせざるをえなくなり、結果としてダミーウェハに反りが生じやすくなる。そのためダミーウェハの反りをなくすためには、基材の厚みをある程度厚く保ちつつ、研磨工程において基材が露出しない程度に被膜層を薄くすることが好ましい。

具体的には、被膜層の厚さは、被膜層を研磨した後の被膜層の厚さが最大で70μmになるように調節することが都合がよい。被膜層の厚さが70μmを超えると基材厚を薄くせざるをえないことから、反りが生じる傾向があるからである。この際にCVD処理条件や被膜層の研磨条件を制御することにより、被膜層の厚さを20μm以上70μm以下に調節することが好ましく、20μm以上40μm以下に調節することがさらに好ましい。また、表面粗さ(Ra)は、10nm以下、好ましくは1nm以下とすることが都合がよい。尚、表面粗さ(Ra)の下限値は、0nmであることが特に好ましいが、下限値は0.2nm程度である。

【0053】

以上のようにして非常に高純度なダミーウェハが得られることとなる。また、CVD処理後の研磨条件を調整することにより、モニターウェハとしても使用できる高純度なダミーウェハが得られる。

【実施例】

【0054】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の主旨を超えない限り本実施例に限定されるものではない。

【0055】

(実施例1)

高純度炭化ケイ素粉末の製造

シリカ含有率40%の高純度エチルシリケートオリゴマー680gと含水率20%の高純度液体レゾール型フェノール樹脂305gを混合し、触媒として高純度トルエンスルホン酸28%水溶液137gを加えて硬化乾燥し、均質な樹脂状固体を得た。これを窒素雰囲気下900℃で1時間炭化させた。得られた炭化物のC/Siは元素分析の結果2.4であった。この炭化物400gを炭素製容器に入れ、アルゴン雰囲気下で1850℃まで昇温し10分間保持した後2050℃まで昇温して5分間保持してから降温して平均粒径1.3μmの粉末を得た。不純物含有量は各元素0.5ppm以下となった。

【0056】

成形体の製造

上記方法により得られた高純度炭化ケイ素粉末141gと含水率20%の高純度液体レゾール型フェノール樹脂9gをエタノール200gに溶解したものとを、遊星ボールミルで18時間攪拌し、十分に混合した。その後、50~60℃に加温してエタノールを蒸発乾固させ、500μmの篩にかけて均質な炭化ケイ素原料粉体を得た。この原料粉体15gを金型に充填し130℃で20分間プレスして、密度2.1g/cm³、外径約200mm、厚み約100mmの円柱状の成形体を得た。

【0057】

焼結体の製造

この成形体を黒鉛製型に入れ、以下の条件でホットプレスを行った。(焼結工程の条件) 10⁻⁵~10⁻⁴torrの真空条件下で、室温から700℃まで6時間かけて昇温し、5時間その温度に保持した。(第1の昇温工程) 真空条件下で、700℃~1200℃まで3時間で昇温し、さらに、1200℃~1500℃まで3時間で昇温し、1時間その温度に保持した。(第2の昇温工程) さらに500kgf/cm²の圧力で加压し、アルゴン雰囲気下にて1500℃~2200℃まで3時間で昇温し、1時間その温度に保持した。(ホットプレス工程) 得られた焼結体の密度は3.15g/cm³、ビッカース硬度は2600kgf/mm²、電気比抵抗は0.2Ω·cmであった。

【0058】

また、実施例1により得られた焼結体について物性を詳細に測定した結果、上記以外の特性として、室温における曲げ強度は50.0 kgf/mm²、1500°Cにおける曲げ強度は50.0 kgf/mm²、ヤング率は4.1×10⁴、ポアソン比は0.15、熱膨張係数は3.9×10⁻⁶°C⁻¹、熱伝導率は200W/m·k以上、比熱は0.16cal/g·°C、耐熱衝撃性は530ΔT°Cであり、上記の好ましい物性を全て満たしていることが確認された。

【0059】

ダミーウェハの製造（両面被覆）

上記のように得られた焼結体を放電加工機でスライス加工し、さらに切断面を研磨機で研磨することにより直径200mm、厚み0.6mmのダミーウェハを得た。その際ダミーウェハの上下主面を所定の表面粗さ（Ra）に調整した。

CVD処理

得られたダミーウェハにCVD処理を行いダミーウェハの上下主面に炭化ケイ素被膜層を形成させた。そして被膜層を研磨することにより研磨後の被膜厚が42μm、表面粗さ（Ra）=0.56nm、凹凸最大値（Ry）=28nmの両面被覆のダミーウェハを得た。

【0060】

（実施例2）

高純度炭化ケイ素粉末の製造

シリカ含有率40%の高純度エチルシリケートオリゴマー680gと含水率20%の高純度液体レゾール型フェノール樹脂305gを混合し、触媒として高純度トルエンスルホン酸28%水溶液137gを加えて硬化乾燥し、均質な樹脂状固形物を得た。これを窒素雰囲気下900°Cで1時間炭化させた。得られた炭化物のC/Siは元素分析の結果2.4であった。この炭化物400gを炭素製容器に入れ、アルゴン雰囲気下で1850°Cまで昇温し10分間保持した後2050°Cまで昇温して5分間保持してから降温して平均粒径1.3μmの粉末を得た。不純物含有量は各元素0.5ppm以下となった。

【0061】

成形体の製造

上記方法により得られた高純度炭化ケイ素粉末141gと含水率20%の高純度液体レゾール型フェノール樹脂9gをエタノール200gに溶解したものとを、遊星ボールミルで18時間攪拌し、十分に混合した。その後、50~60°Cに加温してエタノールを蒸発乾固させ、500μmの籠にかけて均質な炭化ケイ素原料粉体を得た。この原料粉体15gを金型に充填し130°Cで20分間プレスして、密度2.1g/cm³、外径約200mm、厚み約100mmの円柱状の成形体を得た。

【0062】

焼結体の製造

この成形体を黒鉛製型に入れ、以下の条件でホットプレスを行った。（焼結工程の条件）10⁻⁵~10⁻⁴torrの真空条件下で、室温から700°Cまで6時間かけて昇温し、5時間その温度に保持した。（第1の昇温工程）真空条件下で、700°C~1200°Cまで3時間で昇温し、さらに、1200°C~1500°Cまで3時間で昇温し、1時間その温度に保持した。（第2の昇温工程）さらに500kgf/cm²の圧力で加压し、アルゴン雰囲気下にて1500°C~2200°Cまで3時間で昇温し、1時間その温度に保持した。（ホットプレス工程）得られた焼結体の密度は3.15g/cm³、ビッカース硬度は2600kgf/mm²、電気比抵抗は0.2Ω·cmであった。

【0063】

また、実施例2による得られた焼結体について物性を詳細に測定した結果、上記以外の特性として、室温における曲げ強度は50.0 kgf/mm²、1500°Cにおける曲げ強度は50.0 kgf/mm²、ヤング率は4.1×10⁴、ポアソン比は0.15、熱膨張係数は3.9×10⁻⁶°C⁻¹、熱伝導率は200W/m·k以上、比熱は0.16cal/g·°C、耐熱衝撃性は530ΔT°Cであり、上記の好ましい物性を全て満たしている

ことが確認された。

【0064】

ダミーウェハの製造（全周被覆）

上記のように得られた焼結体を放電加工機でスライス加工し、さらに切断面を研磨機で研磨することにより直径200mm、厚み0.6mmのダミーウェハを得た。その際ダミーウェハの上下主面及び側面を所定の表面粗さ（Ra）に調整した。

CVD処理

得られたダミーウェハにCVD処理を行いダミーウェハの上下主面及び側面に炭化ケイ素被膜層を形成させた。そして被膜層を研磨することにより研磨後の被膜厚が38μm、表面粗さ（Ra）=0.48nm、凹凸最大値（Ry）=22nmの全周被覆のダミーウェハを得た。

【0065】

（評価）

（1） 反り性

得られた実施例1及び2のダミーウェハの反り性について以下の実験条件で観察したところ、いずれについても反りは50μm未満であった。

測定装置：ミットヨ社製、商品名「3D CNC 画像測定器QUICK VISION」

評価条件：測定点数19、JIS b 0601

（2） 表面粗さ及び凹凸の有無の評価

得られた実施例1及び2のダミーウェハの表面粗さについて以下の実験条件で凹凸を確認した。その結果、表面に焼結体で見られるような気孔はなく、表面粗さ（Ra）が10nm未満、凹凸最大値（Ry）が50nm未満であることを確認した。

測定装置：オリンパス光学工業社製、商品名「NV2000走査型プローブ顕微鏡」、

測定視野：10μm×10μm、倍率500倍及び5000倍

測定条件：JIS-B-0621

以上の実験結果から、本実施例によれば、反りが小さく、かつ表面に気孔のないダミーウェハが提供されることが分かった。また本実施例によれば、モニターウェハに好適なダミーウェハが提供されることが分かった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 反りが小さく、かつ表面に気孔のないダミーウェハを提供する。

【解決手段】 炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤とを含む混合物を焼結することにより形成されたダミーウェハであって、上記ダミーウェハの上下主面の少なくともいずれか一方を含む上記ダミーウェハの表面に、化学蒸着法により炭化ケイ素を含有する被膜層が設けられたダミーウェハ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-142235
受付番号	50400789679
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 5月17日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005278
【住所又は居所】	東京都中央区京橋1丁目10番1号
【氏名又は名称】	株式会社ブリヂストン
【代理人】	申請人
【識別番号】	100083806
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】	100068342
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】	100100712
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】	100087365
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】	100100929
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】 高松 俊雄

特願 2004-142235

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月27日

新規登録

東京都中央区京橋1丁目10番1号

株式会社ブリヂストン

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY